WŁODZIMIERZ GOSŁAWSKI

STUDJA NAD LIGNINĄ

OSOBNE ODBICIE Z ROCZNIKA WYDZIAŁU FILOZOFICZNEGO U. J. TOM I. 1930—1934
POD REDAKCJĄ PROF. DRA ZDZISŁAWA JACHIMECKIEGO

Praca ta została przedstawiona w Uniwersytecie Jagiellońskim na Wydziale Filozoficznym celem uzyskania stopnia doktora filozofji i przyjęta przez referentów: Prof. dr B. Kamieńskiego i Prof. dr T. Estreichera.

KRAKÓW 1934
DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

WŁODZIMIERZ GOSŁAWSKI

STUDJA NAD LIGNINĄ

OSOBNE ODBICIE Z ROCZNIKA WYDZIAŁU FILOZOFICZNEGO U. J. TOM I. 1930—1934
POD REDAKCJĄ PROF. DRA ZDZISŁAWA JACHIMECKIEGO

Praca ta została przedstawiona w Uniwersytecie Jagiellońskim na Wydziale Filozoficznym celem uzyskania stopnia doktora filozofji i przyjęta przez referentów: Prof. dr B. Kamieńskiego i Prof. dr T. Estreichera.

KRAKÓW 1934
DRUKARNIA UNIWERSYTETU JAGIELLOŃSKIEGO

Osobne odbicie z Rocznika Wydziału Filozoficznego U. J. t. I. 1930—1934 pod redakcją prof. dra Zdzisława Jachimeckiego.

DR WŁODZIMIERZ GOSŁAWSKI

STUDJA NAD LIGNINĄ[1]

Lignina obok celulozy stanowi główny składnik zdrewniałych części roślin. Rozróżniamy 4 rodzaje preparatów ligniny: 1) ligniny otrzymywane działaniem 42% kwasu solnego lub 70% kwasu siarkowego na drewno, przyczem celuloza ulega hydrolizie, a lignina pozostaje w postaci brunatnego proszku, 2) lignosulfokwasy, powstające podczas procesu sulfitowego, 3) alkaliligniny, otrzymywane przez rozpuszczenie ligniny zawartej w drewnie w kilku procentowym ługu sodowym w podwyższonej temp. i pod ciśnieniem, 4) alkyloligniny, powstające przy alkoholizie drewna. Lignosulfokwasy, alkali i alkaloligniny są rozpuszczalne w zwykle używanych rozczynnikach; na nich też głównie przeprowadzano badania nad budową tego związku. Badania te napotkały na ogromne trudności i dlatego panuje duża rozbieżność zdań tak co do budowy ligniny jak i jej ciężaru drobinowego.

P. Klason[2] na podstawie studjów nad lignosulfokwasami doszedł do wniosku, że lignina nie jest substancją jednolitą i rozróżnia α i β ligninę, a odpowiednim lignosulfokwasem przypisuje wzory:

$$\alpha\ (C_{10}H_{10}O_3)_3H_2SO_3, \quad \beta\ (C_9H_{10}O_4)_2C_{10}H_{10}O_3H_2SO_3.$$

α lignina według P. Klasona jest potrójnym spolimeryzowanym alkoholem koniferylowym, zaś alkylowe pochodne są acetalami

[1] Praca wykonana w Zakładzie Chemji Lekarskiej Uniw. Jagiell. w Krakowie, pod kierunkiem prof. L. Marchlewskiego.

[2] P. Klason, Ber. der Deut. Chem. Ges., 64, 2733. (1931).

α ligniny, nie posiadającemi wolnej grupy aldehydowej o wzorze

$$C_{30}H_{32}O_9.O.alkyl.$$ [1].

W pewnym związku z poglądami Klasona stoi wzór metaligniny:[2]

$$C_{20}H_{20} = C_{16}H_{11}\left\{\begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \\ CO \\ CHO_3 \end{array}\right.$$

K. Frendenberg[3] uważa, że podstawowemi ciałami wchodzącemi w skład ligniny są wanilina i piperonal, połączone ze sobą eterowo w łańcuchy bez wolnych grup karbonylowych i podwójnych wiązań alifatycznych; o ile takowe istnieją w wyosobnionej ligninie to powstały wskutek utraty wody.

E. Hägglund podaje ogólny wzór dla alkylolignin:

$$C_{16}H_{10}O_5(O.CH_3).O.alkyl.$$ [4]

Przeważna część badaczy zajmujących się tym problemem zgadza się w dwóch punktach: 1) że w skład ligniny wchodzą związki blisko spokrewnione z fenolami, 2) że alkyloligniny są acetalami.

Badania nad absorbcją światła ultrafioletowego przez ligninę zapoczątkowali R. O. Herzog i A. Hillmer[5]. Nawiązując do poglądów Klasona starali się na tej drodze wykazać istnienie związku między alkoholem koniferylowych i ciałami pokrewnemi a ligniną. Okazało się, że krzywa absorbcyjna ligniny jest najbardziej zbliżona do krzywej absorbcyjnej spolimeryzowanego alkoholu koniferylowego. Niedługo po tych wstępnych badaniach ukazały się prace E. Hägglunda i W. F. Klingstadta[6] oraz R. O. Herzoga i A. Hillmera[7]. W pracach tych autorzy starali się zbadać i porównać widma absorbcyjne lignin otrzymanych z rozmaitych drzew. Okazało się, że między ligninami drzew iglastych i liścia-

[1] tamże 63, 1983 (1930).

[2] Ch. Dorée and Barton-Wright, Bioch. Journ., 21, 290 (1927).

[3] K. Frendenberg, Ber. der Deut. Chem. Ges. 63, 1902 (1930).

[4] E. Hägglund i H. Urban, Zellulosechemie, 8, 69 (1927) oraz 9, 49 (1928).

[5] R. O. Herzog i A. Hillmer, Ber. der Deut. Chem. Ges., 60, 365 (1927) oraz Z. Physiol. Ch., 168, 117 (1927).

[6] E. Hägglund i W. F. Klingstadt, Z. Physik. Ch., 152, 295 (1931).

[7] R. O. Herzog i A. Hillmer, Ber. der Deut. Chem. Ges., 64, 1288 (1931).

stych istnieją znaczne różnice tak w położeniu smugi jak i ekstynkcji.

W tej pracy uwzględniłem wyłącznie ligninę sosny. Starałem się zbadać wpływ, jaki mają rozmaite metody otrzymywania na widmo absorbcyjne ligniny. Celem otrzymania wartości porównawczych posługiwałem się przy przeliczaniach danych doświadczalnych wzorem na ekstynkcję wagową: $K = \frac{\alpha}{c \times d}$ w czem α jest spółczynikiem ekstynkcji, c — koncentracją wyrażoną w gramach na cm^3, d — grubością warstwy.

Do pomiarów ekstynkcji używałem aparatury Hilgera, składającej się: 1) z urządzenia do otrzymywania prądu zmiennego o wysokiem napięciu, 2) iskiernika, 3) sektofotometru z podziałką logarytmiczną, 4) spektrografu kwarcowego.

Część doświadczalna.

Przygotowanie drewna. Drewno sosnowe zawiera substancje niepożądane przy otrzymywaniu ligniny i jej pochodnych. Są to żywice, hemiceluloza, gumy, pentozany. Celem uwolnienia od żywic, ekstrahowałem mączkę drzewną w aparacie Soxhlet'a mięszaniną alkoholu i benzenu 1:1 przez 30 godzin. Drewno pozbawione żywicy traktowałem 5% ługiem sodowym w temp. pokojowej ekstrahowanie trwało 36 godzin i było powtarzane 4-krotnie. Przed każdą zmianą ługu wymywałem drewno dokładnie wodą aż do zaniku reakcji alkalicznej. Oczyszczoną w ten sposób mączkę suszyłem na powietrzu i używałem do otrzymywania preparatów ligniny.

Metylolignina. 20 gr mączki drzewnej zadałem 20 gr 17% kwasu solnego, wymięszałem dokładnie i pozostawiłem w zamkniętej kolbie w temp. pokojowej. Po 24 godz. wlałem do kolby 400 gr 95% alkoholu metylowego i ogrzewałem na łaźni wodnej przez 16 godz. przy użyciu chłodnicy zwrotnej. Gorący produkt reakcji odsączyłem na pompie, przesącz zagęściłem do $^1/_3$ objęt. i strąciłem zawartą w nim metyloligninę 10-krotną ilością wody. Otrzymany surowy produkt oczyściłem przez rozpuszczanie w kwasie octowym i strącanie wodą, następnie przez rozpuszczanie w alkoholu i strącanie wodą zakwaszoną kwasem solnym. Każdą z tych operacyj powtarzałem dotąd aż przesącz po metyloligninie

był bezbarwny. Suszyłem preparat początkowo na powietrzu a potem w suszarce wodnej, otrzymany preparat był jasno żółty[1].

Etylolignina. Etyloligninę otrzymałem w sposób identyczny z tą różnicą, że użyłem alkoholu etylowego i że ogrzewanie na łaźni wodnej trwało 10 godzin. Preparat j. żółty.

Amylolignina 1. Mieszaninę 20 gr, mączki drzewnej 20 gr, 17% kwasu solnego i 400 gr alkoholu izoamylowego spreparowaną jak przy metyloligninie, ogrzewałem na wrzącej łaźni wodnej przy użyciu chłodnicy zwrotnej przez 8 godzin. Po odsączeniu na pompie wodnej wyekstrahowałem kwas solny wodą, a obojętny roztwór amyloligniny zagęściłem przez oddestylowanie alkoholu amylowego w próżni w temp. 55-60°C. do 1/10 pierwotnej objętości. Z tego roztworu wyekstrahowałem amyloligninę 2% ługiem sodowym a następnie strąciłem 1% kwasem solnym. Czyściłem ją i suszyłem tak jak metyloligninę. Preparat żółty o odcieniu brunatnym.

Amylolignina 2. Preparat ten otrzymałem w sposób identyczny z poprzednim, jedynie ogrzewanie na łaźni wodnej trwało 20 godzin. Preparat nieco ciemniejszy od poprzedniego.

Amylolignina 3. Mieszaninę 10 gr mączki drzewnej i 10 gr 21% kwasu solnego i 200 gr alkoholu amylowego gotowałem przez 3·5 godz., przy użyciu chłodnicy zwrotnej. Dalej postępowałem jak przy amyloligninie 1.

Amyloligniny 4, 5, 6 otrzymałem w sposób identyczny z amyloligniną 3, tylko używałem do nich kwasu solnego o stężeniach 17%, 14% i 10%.

Amylolignina 7[2]. 20 gr mączki drzewnej zadałem mięszaniną 200 cm^3 alkoholu amylowego i 2 cm^3 stężonego kwasu solnego. Mięszaninę tę gotowałem przez 1 godzinę przy użyciu chłodnicy zwrotnej. Dalej jak przy amyloligninie 1.

Metalignina 2[3]. 20 gr mączki drzewnej zadałem 200 gr, 4% ługu sodowego i ogrzewałem w autoklawie 1 godz. pod ciśnieniem 8 atm. (temp. 160°C). Po ostygnięciu odsączyłem ciemny roztwór i strąciłem metaligninę 1% kwasem solnym. Po kilkakrotnej dekantacji odsączyłem osad i rozpuściłem w alkoholu; po odsączeniu od nierozpuszczalnych części roztwór, odparowałem

---

[1] E. Hagglund i T. Rosenquit, Biochem. Zeit., 179, 376 (1926).
[2] E. Hägglund i W. F. Klingstedt, Z. Phys. Ch., 152, 295 (1931).
[3] Ch. Dorée i Barton-Wright, Bioch Journ., 21, 290 (1927).

do sucha. Otrzymany surowy preparat oczyściłem przez 3-krotne rozpuszczenie w kwasie octowym lodowym i stracenie wodą. Suszyłem w suszawce w temp. 60° C. t. t. 185—6° C.

Metylometalignina [1]. 2·5 gr metaligniny rozpuściłem w 6 cm^3 10% ługu sodowego i zadałem kroplami siarczanemi dwumetylowym. Metylometalignina strącała się w miarę powstawania. Po zmetylowaniu odsączyłem ją i oczyściłem przez trzykrotne rozpuszczenie w pirydynie i strącanie 45% alkoholem. Suszyłem w suszarce w temp. 60° C.

Acetylometalignina [1]. 2·5 gr metaligniny zadałem 10 gr chlorku acetylu i 2 kroplami stęż. H_2SO_4; mieszaninę tę ogrzewałem na łaźni wodnej o temp. 80° C przez godzinę, a następnie wlałem do zimnej wody. Strąconą acetylometaligninę odsączyłem i oczyściłem przez 3-krotne rozpuszczenie w acetonie i strącanie zimną słoną wodą. Suszyłem w temp. 60° C.

Alkalilignina 1. 20 gr mączki drzewnej zadałem 200 gr 4% ługu sodowego i ogrzewałem w autoklawie 2 godz. pod ciśn. 5 atm. (temp. 140° C). Dalej postępowałem jak przy metaligninie.

Alkalilignina 2. 50 gr mączki drzewnej zadałem 4-krotną ilością 5% ługu sodowego i ogrzewałem przez 6 godz. pod ciśn. 2·5 atm. (temp. 125° C). Dalej postępowałem jak przy metaligninie.

Preparat A. 10 gr mączki drzewnej zwilżyłem 10 gr wody i zadałem 200 gr alkoholu etylowego 95%. Mieszaninę tę ogrzewałem przez 10 godz. pod ciśn. 25 atm. (temp. 180° C). Podczas tego część drewna przeszła do roztworu, z którym postępowałem podobnie jak z roztworem metyloligniny. Po oczyszczeniu otrzymałem 0·5 gr proszku o barwie jasnobrunatnej.

Preparat B. Otrzymałem go podobnie jak A. Ogrzewanie trwało 20 godz. temp. wynosiła 160° C a ciśnienie 18 atm. Wydajność 0·5 gr.

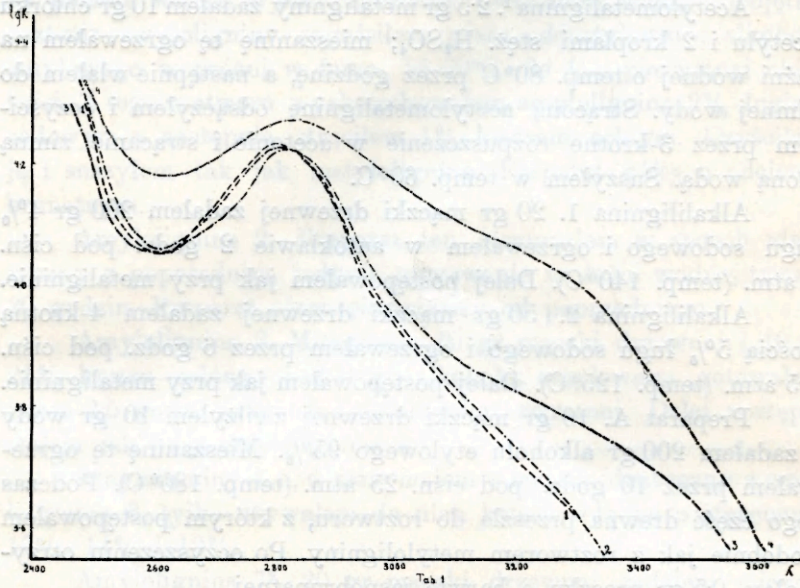
Metylolignina.

α	λ	log *K*
0·2	3343	3·56
0·3	3175	3·74
0·4	3065	3·86
0·5	2986	3·96
0·55	2951	4·00
0·6	2937	4·04
0·65	2925, 2650, 2577	4·07

[1] Ch. Dorée i Barton-Wright, Bioch. Journ., 21, 290 (1927).

α	λ	log K
0·7	2916, 2681, 2546	4·10
0·75	2906, 2701, 2532	4·13
0·8	2891, 2724, 2522	4·16
0·85	2870, 2755, 2515	4·19
0·9	2841, 2773, 2509	4·22
0·95	2503	4·24
1·0	2498	4·26
1·1	2491	4·30
1·2	2478	4·34

λ max. = 2805 A λ min. = 2610 A Tab. 1. Krzywa 1.



Tab. 1.

Etylolignina.

α	λ	log K
0·2	3345	3·56
0·3	3194	3·74
0·4	3075	3·86
0·5	2990	3·96
0·55	2954	4·00
0·6	2941	4·04
0·65	2929, 2646, 2587	4·07
0·7	2919, 2679, 2561	4·10
0·75	2905, 2714, 2544	4·13
0·8	2886, 2736, 2533	4·16
0·85	2868, 2760, 2524	4·19

α	λ	log K
0·9	2839, 2788, 2516	4·22
0·95	2510	4·24
1·0	2501	4·26
1·1	2493	4·30
1·2	2479	4·34

γ max. = 2810 Å λ min. = 2610 Å Tab. 1. Krzywa 2.

Amylolignina 1.

α	λ	log K
0·2	3553	3·56
0·3	3371	3·74
0·4	3135	3·86
0·5	3037	3·96
0·55	2977	4·00
0·6	2954	4·04
0·65	2941, 2651, 2560	4·07
0·7	2929, 2700, 2533	4·10
0·75	2915, 2738, 2520	4·13
0·8	2898, 2759, 2512	4·16
0·85	2877, 2775, 2506	4·19
0·9	2840, 2801, 2497	4·22
0·95	2490	4·24
1·0	2479	4·26
1·1	2466	4·30

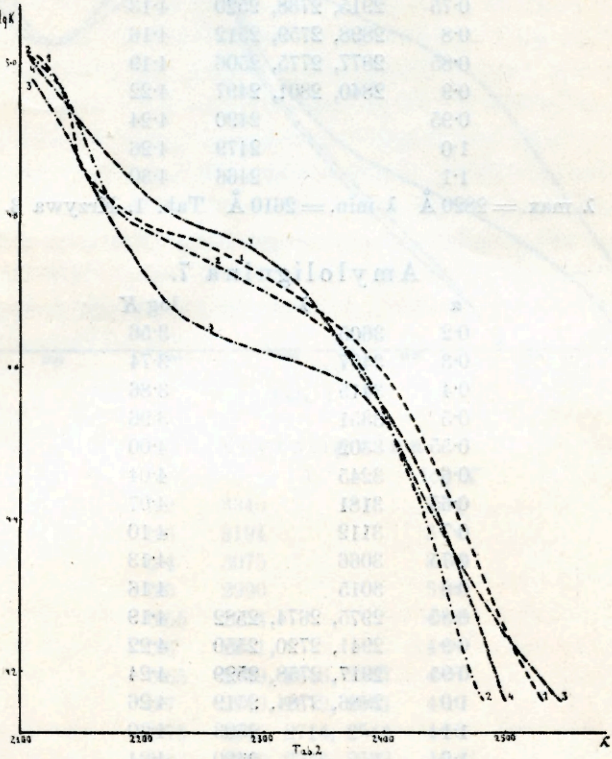
λ max. = 2820 Å λ min. = 2610 Å Tab. 1. Krzywa 3.

Amylolignina 7.

α	λ	log K
0·2	3605	3·56
0·3	3497	3·74
0·4	3415	3·86
0·5	3351	3·96
0·55	3302	4·00
0·6	3245	4·04
0·65	3181	4·07
0·7	3112	4·10
0 75	3066	4·13
0·8	3015	4·16
0·85	2975, 2674, 2582	4·19
0·9	2941, 2720, 2550	4 22
0·95	2917, 2758, 2529	4 24
1·0	2886, 2784, 2519	4·26
1·1	2503	4·30
1·2	2490	4·34

γ max. = 2835 Å γ min. = 2610 Å. Tab. 1. Krzywa 4.

	Metylolignina	Etylolignina	Amylolignina 1	Amylolignina 7	
α	λ	λ	λ	λ	lg*K*
0·10	2530	2481	2546	2500	4·16
0·14	2482	2451	2475	2468	4·31
0·18	2459	2432	2435	2440	4·42
0·22	2431	2410	2410	2419	4·50
0·26	2404	2388	2370	2386	4·58
0·30	2372	2359	2258	2360	4 64
0·34	2330	2306	2215	2338	4·69
0·38	2277	2245	2195	2306	4·74
0·42	2213	2205	2178	2256	4·78
0·46	2172	2178	2165	2204	4·82
0·50	2150	2162	2150	2183	4·86
0·55	2146	2152	2139	2163	4·90
0·60	2141	2142	2119	2139	4·94
0·65	2131	2128	2110	2120	4·98
0·70	2113	2105		2105	5·01
	Tab. 2. Krzywa 1.	Tab. 2. Krzywa 2.	Tab. 2. Krzywa 3.	Tab. 2. Krzywa 4.	



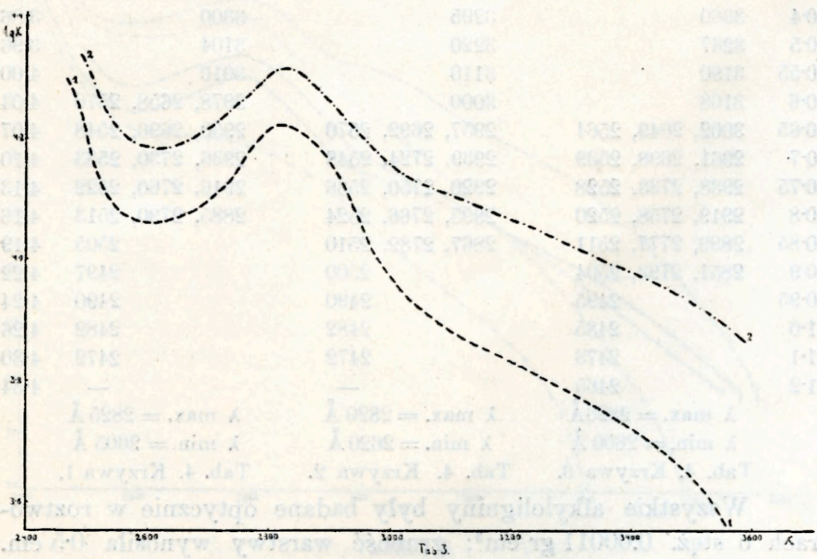
Tablica 2.

Krzywe obsorbcyjne powyższych praparatów wykazują przegięcie około 2350 Å. Badane optycznie roztwory zawierały 0.00001375 gr/cn³ grubość warstwy wynosiła 0·5 cm.

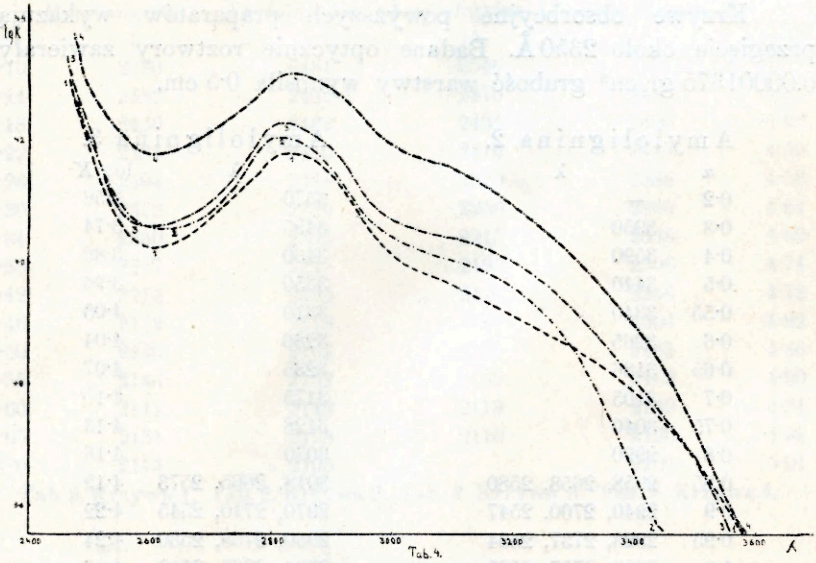
	Amylolignina 2.	Amylolignina 3.	
α	λ	λ	log *K*
0·2	—	3570	3·56
0·3	3950	3495	3·74
0·4	3590	3430	3·86
0·5	3440	3350	3·96
0·55	3340	3310	4·00
0·6	3265	3280	4·04
0·65	3186	3235	4·07
0·7	3105	3175	4·10
0·75	3040	3128	4·13
0·8	2990	3070	4·16
0·85	2958, 2658, 2580	3018, 2665, 2573	4·19
0·9	2940, 2700, 2547	2970, 2710, 2545	4·22
0·95	2923, 2737, 2534	2950, 2738, 2530	4·24
1·0	2898, 2757, 2520	2930, 2768, 2512	4·26
1·1	2858, 2795, 2510	2870, 2805, 2495	4·30
1·2	2488	2484	4·34

λ max. = 2825 Å λ min. = 2620 Å λ max. = 2830 Å λ min. = 2610 Å

Tab. 3. Krzywa 2. Tab. 3. Krzywa 1, amylolignina 1. Tab. 4. Krzywa 4.



Tablica 3.



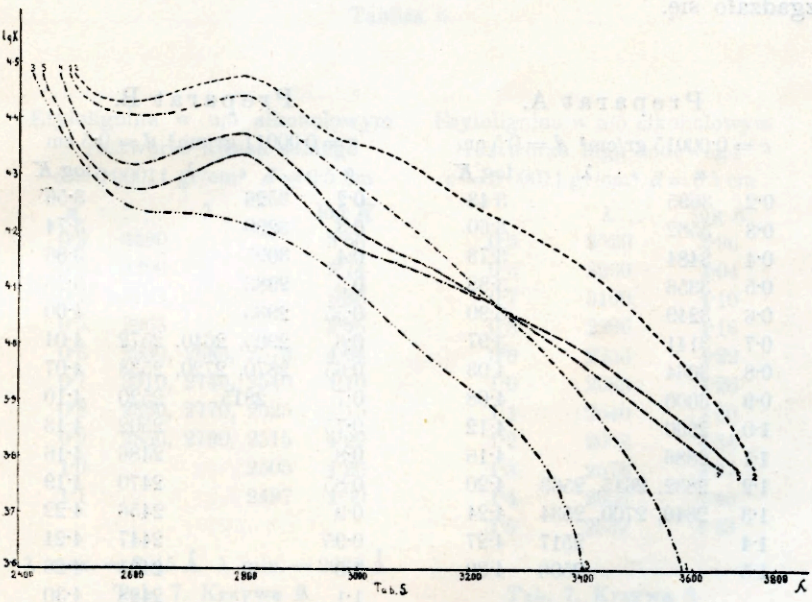
Tablica 4.

α	Amylolignina 4. λ	Amylolignina 5. λ	Amylolignina 6. λ	log K
0·2	3555	3435	3570	3·56
0·3	3457	3360	3450	3·74
0·4	3360	3295	3300	3·86
0·5	3267	3220	3104	3·96
0·55	3190	3110	3010	4·00
0·6	3108	3000	2978, 2658, 2570	4·04
0·65	3002, 2649, 2564	2957, 2692, 2570	2950, 2696, 2548	4·07
0·7	2961, 2698, 2539	2939, 2724, 2548	2936, 2730, 2533	4·10
0·75	2938, 2733, 2528	2920, 2750, 2536	2916, 2760, 2522	4·13
0·8	2919, 2758, 2520	2895, 2766, 2524	2885, 2790, 2513	4·16
0·85	2899, 2777, 2511	2867, 2782, 2510	2505	4·19
0·9	2851, 2793, 2504	2500	2497	4·22
0·95	2495	2490	2490	4·24
1·0	2485	2482	2482	4·26
1·1	2473	2472	2472	4·30
1·2	2465	—	—	4·34
	λ max. = 2820 Å	λ max. = 2820 Å	λ max. = 2825 Å	
	λ min. = 2600 Å	λ min. = 2620 Å	λ min. = 2605 Å	
	Tab. 4. Krzywa 3.	Tab. 4. Krzywa 2.	Tab. 4. Krzywa 1.	

Wszystkie alkyloligniny były badane optycznie w roztworach o stęż. 0.00011 gr/cm³; grubość warstwy wynosiła 0·5 cm. Prawo Beer'a zgadzało się.

α	Metalignina λ	Metylometalignina λ	Acetylometalignina λ	log K
0·2	3585	—	3405	3·60
0·3	3500	3705	3340	3·78
0·4	3406	3635	3225	3·90
0·5	3330	3550	3095	4·00
0·6	3243	3468	3010	4·08
0·7	3169	3375	2925	4·15
0·8	3099	3285	2835	4·20
0·9	3042	3191	2576	4·25
1·0	2977	3119	2526	4·30
1·1	2922	3041	2497	4·34
1·2	2877	2933	2472	4·38
1·3	2833, 2706, 2536	2892	2450	4·42
1·4	2502	2846, 2681, 2522	2433	4·45
1·5	2482	2494	2422	4·48

λ max. = 2795 Å	λ max. = 2795 Å	Przegięcie krzywej około 2800 Å
λ min. = 2620 Å	λ min. = 2600 Å	
Tab. 5. Krzywa 1.	Tab. 5. Krzywa 2.	Tab. 5. Krzywa 3.



Tablica 5.

Alkalilignina 1. Alkalilignina 2.

α	λ (Alkalilignina 1)	λ (Alkalilignina 2)	log *K*
0·2	—	—	
0·3	3650	3680	3·78
0·4	3490	3530	3·90
0·5	3352	3375	4·00
0·6	3230	3220	4·08
0·7	3102	3051	4·15
0·8	3001	2948	4·20
0·9	2947	2902	4·25
1·0	2906	2850, 2699, 2545	4·30
1·1	2857, 2680, 2544	2507	4·34
1·2	2514	2486	4·38
1·3	2492	2468	4·42
1·4	2479	2451	4·45
1·5	2469	2442	4·48

λ max. = 2794 Å λ min. = 2605 Å — Tab. 5. Krzywa 4.

λ max. = 2795 Å λ min. = 2615 Å — Tab. 5. Krzywa 5.

Metalignina, metylo-, acetymetalignina, alkalilignina 1 i alkalilignina 2 były badane optycznie w roztworach o stężeniu 0.0001 gr/cm³; grubość warstwy wynosiła 0·5 cm. Prawo Beera zgadzało się.

Preparat A.

$c = 0{\cdot}00015$ gr/cm³ $d = 0{\cdot}5$ cm

α	λ	log *K*
0·2	3695	3·43
0·3	3582	3·60
0·4	3484	3·73
0·5	3356	3·82
0·6	3249	3·90
0·7	3141	3·97
0·8	3064	4·03
0·9	3000	4·08
1·0	2930	4·12
1·1	2886	4·16
1·2	2852, 2615, 2563	4·20
1·3	2840, 2700, 2534	4·24
1·4	2517	4·27
1·5	2506	4·30

λ max. = 2800 Å λ min. = 2590 Å

Tab. 6. Krzywa 1.

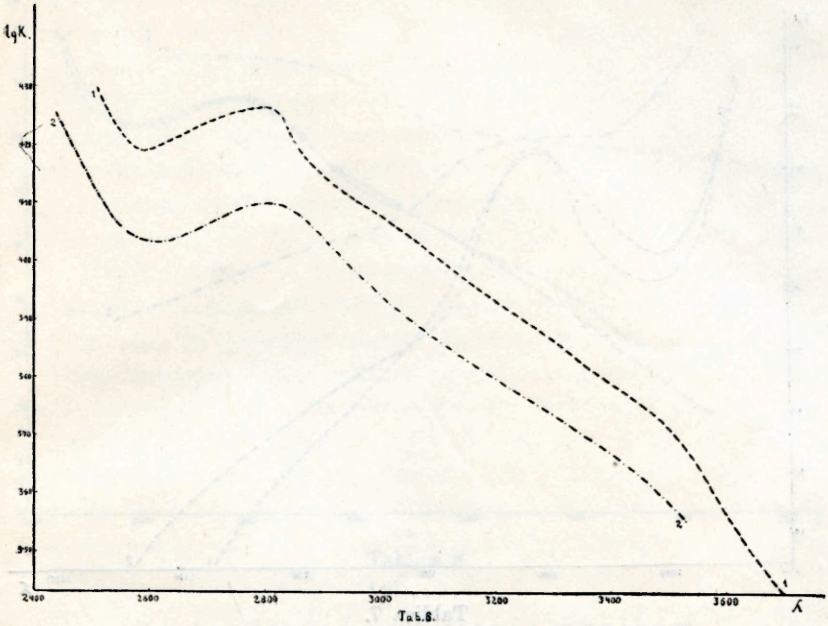
Preparat B.

$c = 0{\cdot}00011$ gr/cm³ $d = 0{\cdot}5$ cm

α	λ	log *K*
0·2	3526	3·56
0·3	3290	3·74
0·4	3095	3·86
0 5	2983	3·96
0·55	2935	4·00
0·6	2905, 2640, 2572	4·04
0·65	2870, 2720, 2538	4·07
0·7	2815 2520	4·10
0·75	2502	4·13
0·8	2486	4·16
0·85	2470	4·19
0·9	2456	4·22
0·95	2447	4·24
1·0	2435	4·26
1·1	2428	4·30

λ max. = 2815 Å λ min. = 2610 Å

Tab. 6. Krzywa 2.



Tab. 6.

Tablica 6.

Etylolignina w n/5 alkoholowym roztworze kwasu solnego
$c = 0{\cdot}00011$ gr/cm³ $d = 0{\cdot}5$ cm

α	λ	log *K*
0·2	3480	3·56
0·3	3290	3·74
0·4	3129	3·86
0·5	2965	3·96
0·6	2930, 2683, 2578	4·04
0·7	2910, 2740, 2540	4·10
0·8	2880, 2770, 2525	4·16
0·9	2850, 2790, 2515	4·22
1·0	2505	4·26
1·1	2497	4·30

λ max. = 2815 Å λ min. = 2630 Å

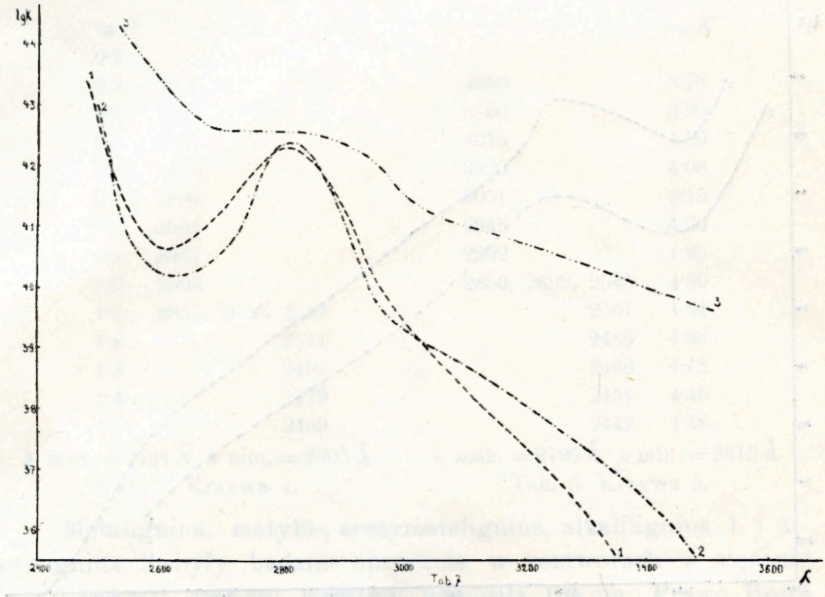
Tab. 7. Krzywa 2.

Etylolignina w n/5 alkoholowym roztworze ługu sodowego
$c = 0{\cdot}00011$ gr/cm³ $d = 0{\cdot}5$ cm

	λ	log *K*
0·5	3520	3·96
0·6	3290	4·04
0·7	3100	4·10
0·8	2996	4·16
0·9	2936	4·22
1·0	2685	4·26
1·1	2640	4·30
1·2	2608	4·34
1·3	2578	4·37
1·4	2555	4·40
1·5	2532	4·43

Tab. 7. Krzywa 3.

Krzywa 1 w Tab. 7. — etylolignina.



Tablica 7.

Alkalilignina 1 w n/5 roztworze alkoholowym kwasu solnego
$c = 0{\cdot}00005$ gr/cm^3 $d = 1$ cm

α	λ		
0·4	3520		
0·5	3410		
0·6	3215		
0·7	3100		
0·8	3025		
0·9	2948		
1·0	2895		
1·1	2850,	2698,	2530
1·2			2500
1·3			2482
1·4			2472
1·5			2464

λ max. = 2795 Å λ min. = 2605 Å

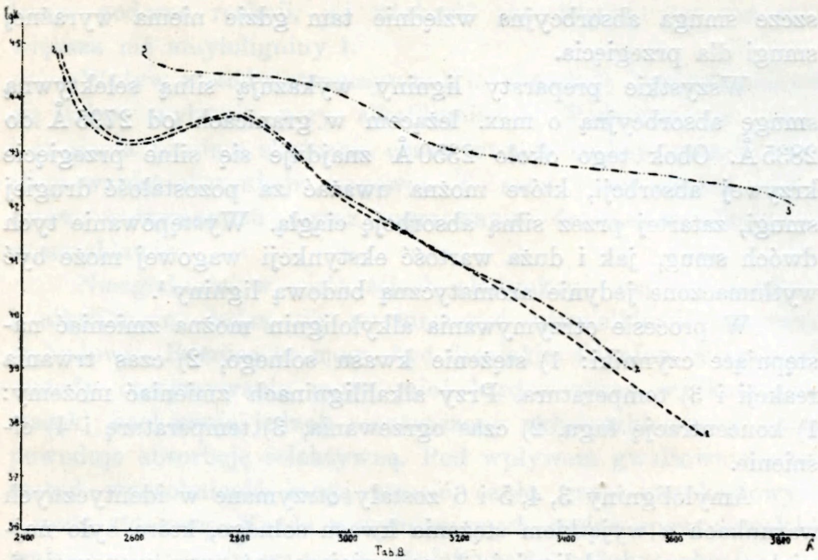
Tab. 8. Krzywa 2.

Alkalilignina 1 w n/5 alkoholowym roztworze ługu sodowego
$c = 0{\cdot}0005$ gr/cm^3 $d = 1$ cm

λ	log *K*
	3·90
	4·00
	4·08
	4·15
3830	4·20
3630	4·25
3200	4·30
3085	4·34
3040	4·38
2942	4·42
2670	4·45
2620	4·48

Tab. 8. Krzywa 3.

Krzywa 1 w tab. 8 — alkalilignina 1.



Tablica 8.

Zestawienie i omówienie wyników.

Nazwa preparatu	Rozpuszczalnik	λ max.	λ min.	log *K*
Metylolignina	alkohol	2805 Å	2610 Å	4·22
Etylolignina	»	2810 »	2610 »	4·22
Amylolignina 1	»	2820 »	2610 »	4·22
Amylolignina 7	»	2835 »	2620 »	4·26
Amylolignina 2	»	2825 »	2620 »	4·30
Amylolignina 3	»	2830 »	2610 »	4·30
Amylolignina 4	»	2820 »	2600 »	4·22
Amylolignina 5	»	2820 »	2620 »	4·19
Amylolignina 6	»	2825 »	2605 »	4·16
Etylolignina	n/5 HCl alkoholowy	2815 »	2630 »	4·22
»	n/5 NaOH alkohol.			4·24
Metalignina	alkohol	2795 »	2620 »	4·42
Metylometalignina	»	2795 »	2600 »	4·45
Acetylometalignina	»			4·22
Alkalilignina 1	»	2795 »	2605 »	4·34
Alkalilignina 2	»	2795 »	2615 »	4·30
Alkalilignina 1	n/5 HCl alkoholowy	2795 »	2605 »	4·34
»	n/5 NaOH alkohol.			4·44
Preparat A	alkohol	2800 »	2590 »	4·24
Preparat B	»	2815 »	2610 »	4·10

Wartości lg *K* podane w powyższej tabelce zostały wyliczone z ostatniego paska kliszy, na którym znajdowała się je-

szcze smuga absorbcyjna względnie tam gdzie niema wyraźnej smugi dla przegięcia.

Wszystkie preparaty ligniny wykazują silną selektywną smugę absorbcyjną o max. leżącem w granicach od 2795 Å do 2835 Å. Obok tego około 2350 Å znajduje się silne przegięcie krzywej absorbcji, które można uważać za pozostałość drugiej smugi, zatartej przez silną absorbcję ciągłą. Występowanie tych dwóch smug, jak i duża wartość ekstynkcji wagowej może być wytłumaczone jedynie aromatyczną budową ligniny [1].

W procesie otrzymywania alkylolignin można zmieniać następujące czynniki: 1) stężenie kwasu solnego, 2) czas trwania reakcji i 3) temperatura. Przy alkaliligninach zmieniać możemy: 1) koncentrację ługu, 2) czas ogrzewania, 3) temperaturę i 4) ciśnienie.

Amyloligniny 3, 4, 5 i 6 zostały otrzymane w identycznych warunkach z wyjątkiem stężenia kwasu solnego, które było największe przy amyloligninie 3, najmniejsze zaś przy preparacie 6. Ekstynkcja wagowa rośnie wraz z wzrostem stężenia kwasu solnego, użytego do reakcji.

Wpływ czasu trwania reakcji na absorbcję alkylolignin daje się zauważyć na amyloligninach 1 i 2. Amylolignina 2 ogrzewana na łaźni wodnej o 12 godz. dłużej ma ekstynkcję wagową o około 20% wyższą.

Metylo, etylo i amylolignina 1 powinny mieć ekstynkcje wagowe różne; metylolignina najwyższą, amylolignina najniższą. Tymczasem badanie wykazało, że ekstynkcje wagowe powyższych preparatów są równe.

Wymienione 3 preparaty były otrzymane w bardzo zbliżonych warunkach. Jednak temperatura była najniższa przy metylo a najwyższa przy amyloligninie. Spowodowało to podwyższenie smug absorbcyjnych etylo i amyloligniny i zrównanie ekstynkcyj wagowych wszystkich trzech związków. Pewnem zrównoważeniem dla wpływu temp. było skrócenie czasu trwania reakcji, jednak niewystarczającem. Że mamy tutaj istotnie do czynienia z wpływem temp. wykazuje amylolignina 7. Pomimo znacznie krótszego ogrzewania i mniejszego stężenia kwasu, a jedynie wyższej

---

[1] K. Freudenberg, Ber. der Deut. CH. G., 62, 1554 (1929).

temp. podczas reakcji, jej zdolność absorbcyjna jest znacznie większa niż amyloligniny 1.

Wpływ metody otrzymywania na absorbcję lignin zaznaczył się także wybitnie przy alkaliligninach. Podwyższenie temp. i ciśnienia pomimo skrócenia czasu trwania reakcji spowodowało silny wzrost ekstynkcji wagowej. To samo tyczy się też preparatów otrzymanych przez ogrzewanie drewna z alkoholem w autoklawie.

Niezgodności w wielkościach ekstynkcyj wagowych alkylo i alkalilignin dadzą się wytłumaczyć niewielkiemi różnicami w budowie. Różnice te mogą być dwojakie. Ligniny zależnie od metody otrzymywania mogą mieć bardzo różną wielkość cząsteczki; zachowują jednak nienaruszony układ szkieletowy, który powoduje absorbcję selektywną. Pod wpływem gwałtowniejszych metod wyosobnienia mogą stracić część grup metoksylowych i wodę aldolową. Każda z wymienionych zmian spowodowałaby zmiany ekstynkcji wagowej. Mniej prawdopodobną chociaż niewykluczoną jest strata wody aldolowej — ponieważ w takim wypadku musiałyby powstać podwójne wiązania alifatyczne, które spowodowałyby zwiększenie zdolności reakcyjnej wyosobnionych lignin. Tymczasem zostało stwierdzone, że ligniny wyosobnione wchodzą w reakcje znacznie trudniej niż lignina zawarta w drewnie. Za przypuszczeniem rozmaitej wielkości cząsteczki przemawiają trudności napotykane przy oznaczaniu ciężaru drobinowego ligniny oraz rozbieżność otrzymanych wyników.

Pozostają jeszcze do omówienia różnice między metaligniną a jej pochodnemi. Metylometalignina absorbuje silniej, niż sama metalignina. Wytłumaczyć to można przez analogję, której dostarcza nam floroglucyna i jej eter trójmetylowy. Co się tyczy acetylometaligniny to zgóry można było przewidzieć, że absorbcja jej na skutek wprowadzenia grup acetylowych osłabnie, a smuga albo zmniejszy się albo zaniknie. Podobny wypadek zachodzi przy trójfenolach i ich acetylowych pochodnych [1].

Nie samo zresztą acetylowanie może spowodować zanik smugi; może mieć tutaj wpływ także i rozczynnik. Podczas gdy kwaśne roztwory właściwie nie wpływają na własności absorbcyjne, ani alkylo, ani alkalilignin, to roztwory alkaliczne powo-

---

[1] Marchlewski i Gosławski, Biul. Ak. Um. r. 1931.

dują silne zwiększenie absorbcji ciągłej, tak że w miejsce smugi występuje przegięcie krzywej absorbcyjnej. Przegięcia tego rodzaju wskazują na istnienie absorbcji selektywnej, pokrytej silną absorbcją ciągłą. Jeśli chodzi o porównanie absorbcji alkylo i alkalignin, to uderza fakt, że alkaliligniny absorbują silniej, jednak mniej selektywnie niż alkyloligniny. Silniejszą absorbcję alkalilignin można wyjaśnić obecnością wolnych grup karbonylowych w ich drobinach, stwierdzono bowiem, że wprowadzenie grup karbomylowych czy to do związków alifatycznych czy też aromatycznych powoduje bardzo silne zwiększenie absorbcji. Rzeczą trudną do wytłumaczenia jest silny wzrost absorbcji ciągłej. Można tę trudność usunąć przyjmując, iż obok grup karbomylowych istnieją jeszcze inne różnice w budowie obu tych związków; wskazywałoby na to również niewielkie ale całkiem pewne przesunięcie max. absorbcji w kierunku krótszych fal. Różnic tych jednak dzisiaj nawet w przybliżeniu określić nie można.

Obok wymienionych preparatów zbadałem optycznie 2 produkty otrzymane przez ogrzewanie drewna z alkoholem pod ciśnieniem. Sądząc z ich własności optycznych to zn. z położenia smugi i z estynkcji wagowej mamy i tutaj do czynienia z preparatami ligniny, zbliżonemi do alkylolignin.

W 1931 r. ukazała się praca E. Hägglunda i W. F. Klingstedta [1] o widmie absorbcyjnem ligniny. Między innemi były poddane badaniu pochodne ligniny otrzymane z drewna sosnowego i świerkowego. Preparaty ligniny otrzymane z obu tych gatunków drewna nie różniły się pod względem optycznym. Ponieważ zajmowałem się ligniną drewna sosnowego postaram się przedyskutować wyniki obu prac. Dla orjentacji załączam tabelkę podaną przez wymienionych badaczy, uzupełnioną wyliczonemi przeze mnie lg. ekstynkcji wagowej. Autorowie posługiwali się w wyliczeniach ekstynkcją molarną [ε], której wyliczenie oparli na założeniu, że preparaty badane przez nich mają ciężar drobinowy zbliżony do 400.

Widma absorbcyjne alkylolignin sosny i świerku otrzymane przez E. Hägglunda i Klingstedta wykazują dużą zgodność z otrzymanemi przeze mnie. Niewielkie różnice w położeniu ekstremów i w ekstynkcji można położyć na karb błędu doświadczal-

[1] E. Hägglund i W. F. Klingstedt, Z. Phys. Ch., 152, 295 (1931).

Nazwa preparatu	Rozpuszczaln.	λ max.	λ min.	E	log K
Metylolignina (świerk)	alkohol	2817	2584	7650	4·28
Etylolignina (świerk)	»	2833	2573	7550	4·27
Amylolignina (świerk)	»	2840	2573	7550	4·27
Amylolignina (sosna)	»	2827	2571	7500	4·27
Amylolignina (świerk)	0·01 n NaOH	2878	2685	7000	4·24
Metylowana amylolignina	alkohol	2833	2600	9100	4·36
Alkalilignina	0·01 n NaOH	2940	—	7500	4·27

nego i różnicami w metodzie otrzymywania. Różnicę w ekstynkcji między amyloligniną a jej metylową pochodną. E. Hägglund i W. F. Klingstedt starają się wytłumaczyć różnemi wielkościami cząsteczek obu preparatów. dodają jednak, że pomimo to nietrzymują całkowitej zgodności. Najprawdopodobniej uwidocznił się tutaj wpływ gwałtownego metylowania.

Co się tyczy alkalilignin to między wynikami E. Hägglunda i Klingstedta a mojemi tkwi duża rozbieżność tak w wartości ekstynkcji, jak i położenia max. smugi absorbcyjnej (porównaj tabelki). Jestem skłonny do przypuszczenia, że wartości podane przez E. Hägglunda i W. F. Klingstedta są obarczone dużym błędem tem bardziej, że R. O. Herzog i A. Hillmer[1] otrzymali wyniki prawie idealnie zgodne z mojemi [lg. K = 4·33, λ max. = 2800 Å]. Błąd mógł powstać naskutek trudności w interpretacji krzywej absorbcji, która u E. Hägglunda i W. F. Klingstedta nie wykazuje selektywnej smugi a tylko przegięcie.

Podobnie przedstawia się sprawa z amyloligniną w roztworze alkalicznym. Masc. zbyt daleko przesunięte ku dłuższym falom.

Wyliczenie ekstynkcji molarnych na podstawie niepewnych ciężarów drobinowych wydaje mi się niecelowem, tembardziej, że sami autorowie wszystkie prawie różnice w ekstynkcjach molarnych lignin pochodzących z jednego gatunku drewna składają na karb niedokładnych ciężarów drobinowych.

Dokładne oznaczenie ciężaru drobinowego poszczególnych preparatów i ścisłe wyznaczenie ich ekstynkcyj molarnych ułatwiłoby ogromnie optyczne zbadanie ligniny. Przez ilościowe porównanie jej absorbcji z absorbcją ciał spokrewnionych a dobrze

---

[1] R. O. Herzog i A. Hillmer, Ber. der Deut. Ch. G., 64, 1288 (1931).

zbadanych, możnaby wysnuć daleko idące wnioski dotyczące budowy tego ciekawego ciała.

Zestawienie wyników.

Zbadano optycznie absorbcję światła ultrafioletowego przez 16 preparatów ligniny drewna sosnowego i stwierdzona:

1. aromatyczny charakter ligniny.

2. Wzrost absorbcji pod wpływem: a) zwiększonego stężenia kwasu używanego przy otrzymywaniu, b) czasu trwania reakcji, c) temperatury a przy alkaliligninach temp. i ciśnienia,

3. Niezmienność absorbcji selektywnej w roztworach kwaśnych.

4. Zwiększenie absorbcji ciągłej przy prawie niezmiennej selektywnej w roztworach alkalicznych.

Panu prof. L. Marchlewskiemu za umożliwienie wykonania i życzliwe interesowanie się moją pracą składam wyrazy serdecznego podziękowania.